

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 01 MAR 2004

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 59 362.0

Anmeldetag:

18. Dezember 2002

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Anmelder/Inhaber:**

Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München/DE

Bezeichnung:Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein
Substrat**IPC:**

C 25 D 3/56

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.****Best Available Copy**

München, den 20. Januar 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Klostermeyer

Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat.

Es sind verschiedene Verfahren bekannt, um Schichten auf einem Substrat aufzubringen. Dies sind z.B. Plasmaspritzen,
10 galvanische Abscheidung oder Aufdampfverfahren, u.a..

Ein Artikel von G. Devaray im Bulletin of Electrochemistry 8 (8), 1992, pp. 390-392 mit dem Titel „Electro deposited composites- a review on new technologies for aerospace and
15 other field“ gibt eine Übersicht über Verfahren zur elektrochemischen Abscheidung von Schichten.

Die DE 101 13 767 A1 offenbart ein elektrolytisches Plattierungsverfahren.
20

Die DE 39 43 669 C2 offenbart ein Verfahren und eine Vorrichtung zur elektrolytischen Oberflächenbehandlung, bei dem eine Durchmischung der verwendeten Massenteile zur Beschichtung durch Schwingungsbewegung und/oder Drehbewegung erfolgt, damit eine gleichmäßige elektrolytische Schicht abgeschieden wird.

Weitere elektrolytische Verfahren zur Beschichtung sind bekannt aus der GB 2 167 446 A, der EP 443 877 A1 sowie aus
30 dem Artikel von J. Zahavi et al in Plating and Surface Finishing, Jan. 1982, S. 76 ff. „Properties of electrodeposited composite coatings“ bei denen ungelöste Teilchen im Elektrolyten verwendet werden, um diese in der Schicht mitabzuscheiden.

35

In Electrochemical Society Proceedings Vol. 95-18, S. 543 ff. von Sarhadi et al. mit dem Titel „Development of a low

current density electroplating bath ..." ist die Verwendung von Bädern beschrieben, die Kobalt-, Nickel- oder Eisenverbindungen enthalten.

- 5 Die US-PS 6,375,823 B1 beschreibt eine elektrolytische Beschichtungsmethode, bei der eine Ultraschallsonde verwendet wird.

- 10 Die DE 195 45 231 A1 beschreibt ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallschichten, bei dem ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird. Dies wird jedoch nur angewendet, um Alterungserscheinungen von Abscheidebädern zu verringern.

- 15 Die US 2001/00 54 559 A1 offenbart ein elektrolytisches Beschichtungsverfahren, bei dem gepulste Ströme verwendet werden, um die unerwünschte Entwicklung von Wasserstoff während elektrolytischer Beschichtungen von Metallen zu verhindern.

20

Die DE 196 53 681 C2 offenbart ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von einer reinen Kupferschicht, bei der ein Pulsstrom- oder Pulsspannungsverfahren verwendet wird.

Die DE 100 61 186 C1 beschreibt ein Verfahren zur galvanischen Abscheidung, bei dem periodische Strompulse verwendet werden.

- 30 V. Sova beschreibt in dem Artikel „Electrodeposited composite coatings for protection from high temperature corrosion“ in Trans IMF 1987, 65, 21ff ein elektrolytisches Abscheidungsverfahren, bei dem im Elektrolyten ungelöste Partikel für die aufzubringende Schicht verwendet werden.
- 35 Ebenso ist die Anwendung von Pulsströmen beschrieben.

Mit den bekannten Verfahren aufgebraute Schichten weisen unter den Bedingungen mancher Einsatzzwecke eine schlechte Haftung gegenüber dem Substrat auf. Ausserdem können nur Materialien einer konstanten Zusammensetzung abgeschieden werden.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, die obengenannten Probleme zu überwinden.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat gemäß Anspruch 1.

Durch die Verwendung von gepulsten Strömen bzw. die Erzeugung von gradierten Schichten wird die Haftung von Schichten auf dem Substrat bzw. die Abscheidungsrate verbessert.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen des Verfahrens sind in den Ansprüchen aufgelistet.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Figuren näher erläutert.

Es zeigen:

Figur 1 eine Vorrichtung, um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen, und

Figur 2 eine Sequenz eines Strom/Spannungspulses, die für ein erfindungsgemässes Verfahren verwendet wird.

30

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 um das erfindungsgemäße Verfahren durchzuführen.

In einem Behälter 4 sind angeordnet ein Elektrolyt 7, eine Elektrode 10 und ein zu beschichtendes Substrat 13. Das zu beschichtende Substrat 13 ist beispielsweise eine Turbinenschaufel aus Nickel- oder Cobalt-Basis

Superlegierung, die aber auch schon eine Schicht auf dem Substrat (MCrAlY) aufweisen kann.

Das Substrat 13 und die Elektrode 10 sind über elektrische
5 Zuleitungen 19 mit einer Strom/Spannungsquelle 16 elektrisch leitend verbunden. Die Strom/Spannungsquelle 16 erzeugt gepulste elektrische Ströme/Spannungen (Fig. 2).

In dem Elektrolyten 7 sind die einzelnen Bestandteile einer
10 Legierung enthalten, die auf das Substrat 13 abgeschieden werden sollen. So enthält der Elektrolyt 7 bspw. einen ersten Bestandteil 28 und einen zweiten Bestandteil 31 einer Legierung.

Durch geeignete Wahl der Prozessparameter (Fig. 2) werden die
15 Bestandteile 28, 31 auf dem Substrat 13 abgeschieden. Ebenso können in der herzustellenden Schicht durch geeignete Wahl der Prozessparameter Gradienten in der chemischen Zusammensetzung erzeugt werden.

Beispielsweise wird auf das Substrat 13 eine Legierung MCrAlY
20 abgeschieden, wobei M für ein Element Eisen, Kobalt oder Nickel steht. Die Einbringung der Legierungselemente Cr, Al, Y und optional weitere Elemente erfolgt entweder durch Zugabe geeigneter löslicher Salze zum Elektrolyten oder durch Suspendierung von feinkörnigen, unlöslichen Pulvern im galvanischen Bad, die sich als feste Partikel abscheiden. Bspw. mindestens zwei Bestandteile sind bspw. in Form von Salzen im Elektrolyt 7 gelöst.

Durch einen nachfolgenden thermischen Prozess kann die
30 Schicht homogenisiert oder verdichtet werden oder bestimmte Phasen können in der Schicht eingestellt werden.

Eine Ultraschallsonde 22, die im Elektrolyten 7 angeordnet sein kann und durch einen Ultraschallgeber 25 gesteuert wird, verbessert die Hydrodynamik und die Durchmischung der
35 Bestandteile 28, 31 im Bereich des Substrats 13 und beschleunigt den Abscheidungsprozess.

Für jeden Bestandteil 28, 31 der Legierung wird die Strom/
Spannungshöhe, die Pulsdauer und die Pulspause festgelegt.

5 Figur 2 zeigt eine beispielhafte Aneinanderreihung von
Strompulsen, die sich wiederholen.

Eine Sequenz 34 besteht aus zumindest zwei Blöcken 37. Jeder
Block 37 besteht aus zumindest einem Strompuls 40.

Ein Strompuls 40 ist charakterisiert durch seine Dauer t_{on} ,
10 die Höhe I_{max} und seine Form (Rechteck, Dreieck, ...). Ebenso
wichtig als Prozessparameter sind die Pausen zwischen den
einzelnen Strompulsen 40 (t_{off}) und die Pausen zwischen den
Blöcken 37.

15 Die Sequenz 34 besteht bspw. aus einem ersten Block 37 mit
drei Strompulsen 40, zwischen denen wiederum eine Pause
stattfindet. Darauf folgt ein zweiter Block 37, der eine
größere Stromhöhe aufweist und aus sechs Strompulsen 40
besteht. Nach einer weiteren Pause folgen vier Strompulse 40
20 in umgekehrter Richtung, d.h. mit geänderter Polarität, um
eine Korrektur der Legierungszusammensetzung, der
Wasserstoff-Desorption oder eine Aktivierung zu erreichen.

Als Abschluss der Sequenz 34 folgt ein weiterer Block 37 mit
vier Strompulsen.

Die Sequenz kann mehrfach wiederholt werden.

Die Einzelpulszeiten t_{on} betragen vorzugsweise
größenordnungsmäßig etwa 1 bis 100 Millisekunden. Die
30 zeitliche Dauer des Blocks 37 liegt in der Größenordnung bis
zu 10 Sekunden, so dass bis zu 5000 Pulse in einem Block 37
ausgesendet werden.

Die Belegung sowohl während der Pulsabfolgen als auch in der
35 Pausenzeit mit einem geringen Potential (Basisstrom) ist
optional möglich. Somit wird eine Unterbrechung der

Elektroabscheidung, die Inhomogenitäten verursachen kann, vermieden.

Ein Block 37 ist mit seinen Parametern auf ein Bestandteil
5 28, 31 der Legierung abgestimmt, um die beste Abscheidung
dieses Bestandteils 28, 31 zu erreichen. Diese können in
Einzelversuchen bestimmt werden. Ein optimierter Block 37
führt zu einer optimierten Abscheidung des auf diesen Block
37 optimierten Bestandteils, d.h. die Zeitdauer und die Art
10 der Abscheidung wird verbessert. Die anderen Bestandteile
werden ebenfalls noch abgeschieden.

Diese Optimierung kann für zumindest einen weiteren, bspw.
alle, Bestandteile 31 der Legierung durchgeführt werden.
Somit wird die optimierte Zusammensetzung der Bestandteile
15 28, 31 erreicht.

Beispielsweise durch die Dauer der einzelnen Blöcke 37 kann
der Anteil der Bestandteile 28, 31 in der aufzubringenden
Schicht festgelegt werden.
20 Gradienten können ebenso in der Schicht zu erzeugt werden.
Dies geschieht dadurch, dass die Dauer des Blocks 37, der auf
einen Bestandteil 28, 31 optimal abgestimmt ist, entsprechend
verlängert oder verkürzt wird.

Ebenso können weitere Nichtlegierungsbestandteile, wie z.B.
Sekundärphasen, in dem Elektrolyten 7 enthalten sein und
abgeschieden werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden einer Legierung
mit zumindest zwei Bestandteilen als Schicht auf ein
5 Substrat,

das in einem Elektrolyt angeordnet ist,
wobei zumindest zwei Bestandteile (28, 31) der Legierung
in dem Elektrolyt (37) suspendiert oder gelöst sind.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls
15 (40) verwendet wird,

um ein optimiertes Abscheiden der einzelnen
Legierungsbestandteile (28, 31) zu ermöglichen.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

der Elektrolyt (7) in mechanische Schwingungen versetzt
wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

30 eine Ultraschallsonde (22) in dem Elektrolyt (7) betrieben
wird.

35

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

ein zum elektrolytischen Abscheiden verwendeter
Strom/Spannungspuls (40) bestimmt ist durch seinen
zeitlichen Verlauf,
der insbesondere eine Rechteck- oder Dreiecksform
aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

zum elektrolytischen Abscheiden ein Strom/Spannungspuls
(40) verwendet wird,
wobei sowohl positive als auch negative
Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

für das elektrolytische Abscheiden wiederholt mehrere
Strom/Spannungspulse (40) verwendet werden,
die in einer Sequenz (34) zusammengefasst sind,
wobei die Sequenz (34) von zumindest zwei verschiedenen
Blöcken (37) verwendet wird,
wobei ein Block (37) aus zumindest einem Strompuls (40)
besteht.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

ein Block (37) bestimmt ist durch eine Anzahl von
Strompulsen (40), Pulsdauer (t_{on}), Pulspause (t_{off}),
Stromhöhe (I_{max}) und zeitlichem Verlauf.

9. Verfahren nach Anspruch 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

5

ein Block (37) jeweils auf einen Bestandteil (28, 31) der
Legierung abgestimmt ist,

um die beste Abscheidung des Bestandteils (28, 31) zu
erreichen.

10

10. Verfahren nach Anspruch 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

15

jeder Block (37) auf jeweils einen Bestandteil (28, 31)
der Legierung abgestimmt ist,

um die beste Zusammensetzung der Bestandteile (28, 31) zu
erreichen.

20

11. Verfahren nach Anspruch 1,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

als eine Legierung eine MCrAlY-Schicht auf ein Substrat
(13) abgeschieden wird,

wobei M ein Element der Gruppe Eisen, Kobalt oder Nickel
ist.

30

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 7,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass

in einer herzustellenden Legierungsschicht Gradienten in
der Materialzusammensetzung erzeugt werden.

35

13. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass

ein Basisstrom den Strompulsen (40) und/oder den Pausen
überlagert ist.

Zusammenfassung

Verfahren zum Abscheiden einer Legierung auf ein Substrat

5

Bisherige elektrolytische Abscheidungsverfahren können keine Legierungen nur schlecht aus den Bestandteilen auf ein Substrat abscheiden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Abscheiden einer Legierungsschicht auf ein Substrat (13) durch das Pulsen des zum elektrolytischen Abscheiden verwendeten Stroms/Spannung.

15

Fig. 2

Bezugszeichenliste

	1	Vorrichtung
	4	Behälter
5	7	Elektrolyt
	10	Elektrode
	13	Substrat
	16	Gleichspannungsquelle
	19	Zuleitung
10	22	Ultraschallsonde
	25	Ultraschallgeber
	28	erste Bestandteillegierung
	31	zweite Bestandteillegierung
	34	Sequenz
15	37	Block
	40	Strompuls

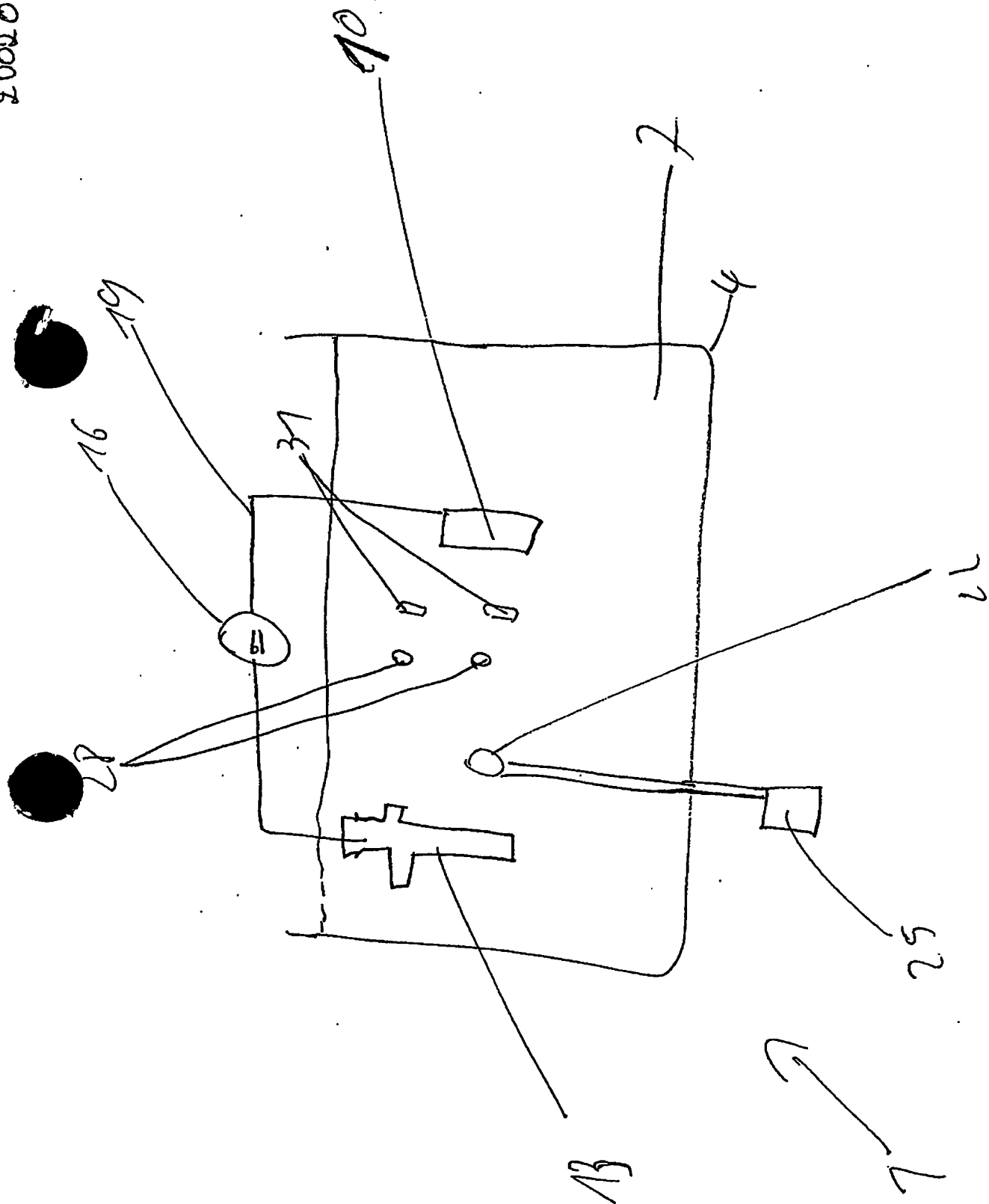


Fig 1

200808054

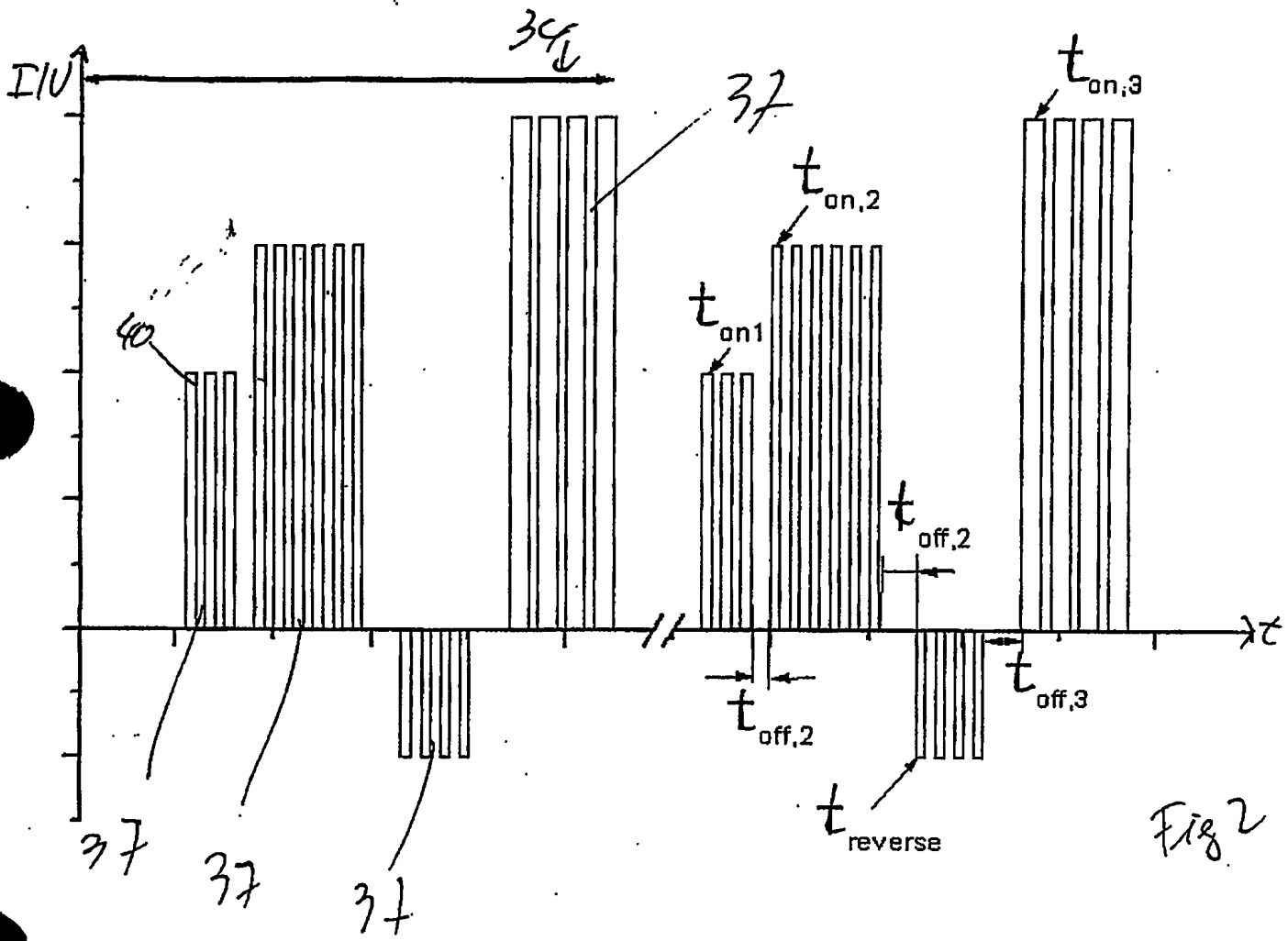


Fig 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☒ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.